SIMULADORES DE PROCESOS

Unidad 1: Modelos Termodinámicos

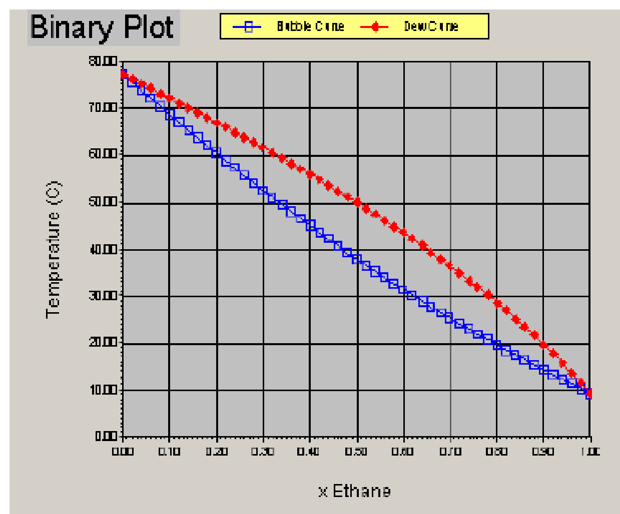
MODELOS TERMODINAMICOS

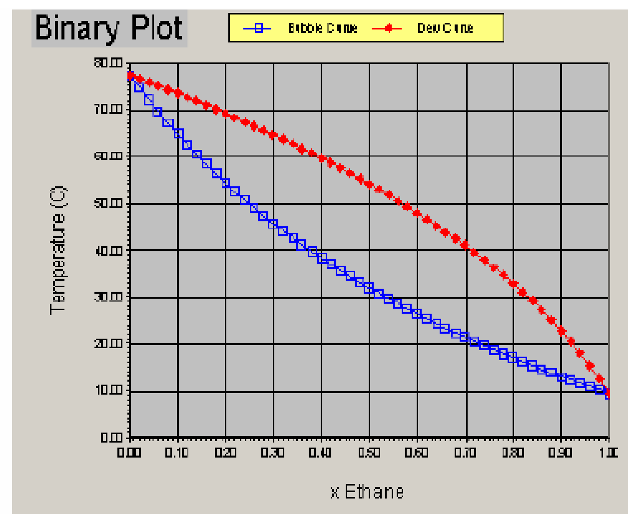
- ✓Antes de la era de la computadora el 40% del tiempo de un proyecto era invertido en validar los modelos termodinámicos.
- ✓La selección de un Modelo Termodinámico adecuado para la predicción de la Entalpía (H) y la Constante de Equilibrio (K) es fundamental para el proceso de simulación.
- ✓La selección de un modelo inapropiado puede resultar en problemas de convergencia y resultados erróneos.
- ✓Cada modelo es apropiado solamente para ciertos tipos de compuestos y limitado a ciertas condiciones de operación

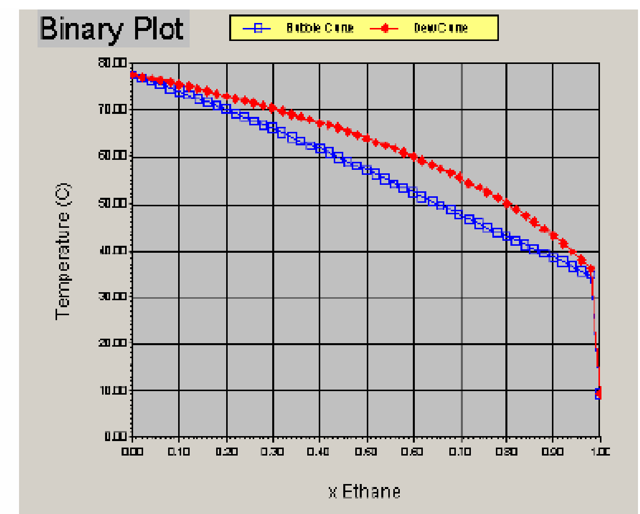
MODELOS TERMODINAMICOS

EJEMPLO:

Una mezcla de Etano y Propano a 30 atm







Peng-Robinson (EOS)

Dew Point 50.1°C

Modelo Presión de Vapor

Dew Point 54.3°C

Buena predicción a Baja Presión

NRTL

MODELOS TERMODINAMICOS

✓El proceso de selección debe hacerse tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- Componentes del proceso y composición
- Rangos de Presión y Temperatura
- Fases involucradas
- Naturaleza de los componentes
- Disponibilidad de Información (coeficientes binarios)

✓El proceso de selección es “Profesional” no computacional

MODELOS TERMODINAMICOS

- Hay 4 categorías de Modelos Termodinámicos:
  - Ecuaciones de Estado (E-o-S)
  - Modelos de Actividad (Coeficiente de Actividad)
  - Empíricos
  - Especial para Sistemas Específicos

Modelos EOS	Modelos de Actividad
Habilidad limitada para representar líquidos no-ideales (limitado en reales)	Pueden representar líquidos altamente No-Ideales
Consistentes en la región crítica	Inconsistentes en la región crítica
Pueden representar ambas fases líquida y gaseosa	Representa solamente la fase líquida. La gaseosa debe ser representada aún por un modelo EOS
Los parámetros se extrapolan bien con la temperatura	Los parámetros binarios son altamente dependientes de la temperatura

MODELOS TERMODINAMICOS

Ecuaciones de Estado (E-o-S)

Una **ecuación de estado** es una ecuación que relaciona, para un sistema en equilibrio termodinámico, las variables de estado que lo describen. Tiene la forma general:

$$f(p, V, T) = 0$$

No existe una única ecuación de estado que describa el comportamiento de todas las sustancias para todas las condiciones de presión y temperatura.

MODELOS TERMODINAMICOS

Ecuaciones de Estado (E-o-S)

	Nombre	Ecuación	Constantes y Funciones de la Ecuación
(1)	Ley de Gases Ideales	$P = \frac{RT}{v}$	Ninguna
(2)	Generalizada	$P = \frac{ZRT}{v}$	$Z = Z\{P_r, T_r, Z_c \ o \ \omega\}$
(3)	Redlich-Kwong (R-K)	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + bv}$	$b = 0.08664RT_c / P_c$ $a = 0.42748R^2T_c^{2.5} / P_cT^{0.5}$
(4)	Soave-Redlich-Kwong (S-R-K)	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + bv}$	$b = 0.08664RT_c / P_c$ $a = 0.42748R^2T_c^2\left[1 + f_\omega(1 - T_r^{0.5})\right]^2 / P_c$ $f_\omega = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
(5)	Peng-Robinson (P-R)	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2}$	$b = 0.077880RT_c / P_c$ $a = 0.45724R^2T_c^2\left[1 + f_\omega(1 - T_r^{0.5})\right]^2 / P_c$ $f_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$

MODELOS TERMODINAMICOS

Ecuaciones de Estado (E-o-S)

- ✓Para aplicaciones de en la industria de Petróleo, Gas y Petroquímica, el modelo termodinámico recomendando es el "Peng Robinson (PR)", ya que cubre sin problema un rango muy amplio de presión y temperatura.
- ✓La aplicación de una Ecuación de Estado se ve limitada para componente polares, o altamente no-ideales en la fase liquida. (LIMITACIÓN EN EL USO DE ECUACION DE ESTADO PARA COMPONENTES POLARES,NI COMPUESTOS REALES EN FASE LIQUIDA)
- ✓Estos sistemas se han manejado utilizando dos modelos, uno para la fase vapor y otro para la fase liquida.

MODELOS TERMODINAMICOS

Ecuaciones de Estado (E-o-S)

✓ Para la industria química debido a la ocurrencia común de sistemas altamente no-ideales, puede ser considerada la ecuación PRSV EOS. Esta es una modificación de la ecuación de estado PR que extiende la aplicación del método original PR para sistemas altamente no-ideales.

MODELOS TERMODINAMICOS

Modelos de Actividad

- ✓Los modelos de Actividad tratan de explicar el comportamiento de sistema altamente no ideales (polares) tomando en cuenta la interacción molecular a través de la introducción de un factor de corrección a la ley de Raoult, el coeficiente de actividad.

- ✓Los modelos de Actividad son correlaciones empíricas y su aplicación esta condicionada al conocimiento de los parámetros de interacción.

- ✓Los modelos de actividad producen los mejores resultados cuando son aplicados en la región de operación para la cual los parámetros de interacción fueron obtenidos.

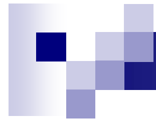
MODELOS TERMODINAMICOS

Modelos de Actividad

La siguiente tabla es un breve resumen de las opciones termodinámicas recomendadas para los coeficientes de actividad para diferentes aplicaciones

Application	Margules	van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
Binary Systems	A	A	A	A	A
Multicomponent Systems	LA	LA	A	A	A
Azeotropic Systems	A	A	A	A	A
Liquid-Liquid Equilibria	A	A	N/A	A	A
Dilute Systems	?	?	A	A	A
Self-Associating Systems	?	?	A	A	A
Polymers	N/A	N/A	N/A	N/A	A
Extrapolation	?	?	G	G	G

- **A** = Applicable
- **N/A** = Not Applicable
- **?** = Questionable
- **G** = Good
- **LA** = Limited Application



MODELOS TERMODINAMICOS

Modelos de Actividad

1. Margules

$$\ln\gamma_i = [1.0 - x_i]^2[A_i + 2x_i(B_i - A_i)]$$

$$A_i = \sum_{j=1}^{n}\left[x_j\frac{(a_{ij} + b_{ij}T)}{(1.0 - x_i)}\right]$$

$$B_i = \sum_{j=1}^{n}\left[x_j\frac{(a_{ji} + b_{ji}T)}{(1.0 - x_i)}\right]$$

MODELOS TERMODINAMICOS

Modelos de Actividad

2. NRTL (Non-Random Two Liquid Equation)

$$\ln \gamma_i^L = \frac{\sum_{j=1}^{NC} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{NC} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{NC} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{NC} G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{NC} \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^{NC} G_{kj} x_k} \right]$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \qquad \tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$$

MODELOS TERMODINAMICOS

1. HIDROCARBUROS

APLICACIÓN	METODO PARA EL VALOR DE K	METODO PARA LA ENTALPIA
Hidrocarburos en General Presión > 1 bar	Soave-Redlich-Kwong (SRK)	SRK
Hidrocarburos en General Presión > 1 bar Criogenicos < - 70°C	Peng-Robinson (PR)	PR
Compuestos Simples Presión > 1 bar	Benedict-Webb-Ruben-Starlind (BWRS)	BWRS
Hidrocarburos Pesados Presiones Moderadas 7 bar<P<200 bar Temperaturas -18°C a 430°C	Grayson-Streed (GS)	Lee Kessler (LK)
Hidrocarburos Pesados Presiones Moderadas P< 7 bar Temperaturas 90°C a 200°C	ESSO	LK
Hidrocarburos Pesados Presiones Bajas	Maxwell-Bonell K-Charts	LK
Hidrocarburos - Agua Hidrocarburos - Gases	Elliot-Suresk-Donohue (ESD)	SRK
Alifáticos Halogenados	MSRK	SRK

MODELOS TERMODINAMICOS

2. QUIMICOS

APLICACIÓN	METODO PARA EL VALOR DE K	METODO PARA LA ENTALPIA
Soluciones Ideales	Presión de Vapor (VAP)	SRK
2 fases líquidas No-Ideales Azeótropos Heterogéneos P (0-4atm) T(275-475K)	UNIFAC	LATE
Altamente No-Ideales Azeótropos Homogéneos	Wilson	LATE
2 fases líquidas Altamente No-Ideales Azeótropos Heterogéneos	NRTL	LATE
2 fases líquidas Altamente No-Ideales Azeótropos Heterogéneos	UNIQUAC	LATE
2 fases líquidas Altamente No-Ideales Azeótropos Heterogéneos	MARGULES	LATE
2 fases líquidas Altamente No-Ideales Azeótropos Heterogéneos	TK WILSON	LATE

MODELOS TERMODINAMICOS

2. QUIMICOS (cont.)

APLICACIÓN	METODO PARA EL VALOR DE K	METODO PARA LA ENTALPIA
Alifáticos Halogenados	MSRK	LATE
Moderadamente No-Ideales Azeotropos Homogéneos	Van Laars	LATE
Compuestos Polares en Soluciones Regulares	MSRK (4 parámetros)	LATE
Compuestos Polares en Soluciones No-Ideales	SRK Predictivo	LATE
Soluciones No-Ideales con Sales Disueltas	Wilson	LATE

MODELOS TERMODINAMICOS

3. ESPECIALES

APLICACIÓN	METODO PARA EL VALOR DE K	METODO PARA LA ENTALPIA
Gases disueltos en Agua	Ley de Henry	
Endulzamiento de Gases H2S-MEA-DEA	Amina	Amina
H_2S-CO_2-NH_3 disueltos en Agua	Sour Water - PR	SRK
Metanol con Gases Livianos	NRTL	SRK
Compuestos Ionicos disueltos en agua (HCL,NH3,HNO3)	PPAQ	SRK o LATE
Deshidtratación de Hidrocarburos usando Tri-etilen glicol	TEGV - PR	SRK
Método para Polimeros	Flory-Huggins (FLOR)	LATE

MODELOS TERMODINAMICOS

4. MODELOS PARA SISTEMAS

APLICACIÓN	METODO PARA EL VALOR DE K
Procesos con gases criogénicos	PR
Separación de Aire	PR
Torres de Crudo Atmosférico	PR,GS
Torres de Vacío	PR,GS, ESSO
Torres de Etileno	Lee Kesler Plocker
Torres de Crudo Atmosférico	PR,GS
Sistemas con alto contenido de H2	PR o GS
Reservorios	PR
Vapor	Paquetes de Vapor, o GS
Inhibidores de humedad	PR
Sistemas Químicos	Modelos de Actividad
Alquilación con HF	PR, NRTL
Hidrocarburos donde la solubilidad del Agua es importante	Kabadi Danner

MODELOS TERMODINAMICOS

